

УДК 536.631.763.423.15.441

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ФЕРРОЦЕНИЛМЕТАНОЛА

О.В. Кроль, А.И. Дружинина, Р.М. Варущенко, О.В. Дорофеева, М.Д. Решетова,  
Н.Е. Борисова

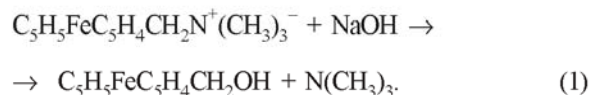
(кафедра физической химии; e-mail: varusch@thermo.chem.msu.ru)

Методом низкотемпературной адиабатической калориметрии измерена теплоемкость ( $C_{p,m}$ ) ферроценилметанола (ФМ)  $C_5H_5FeC_5H_4CH_2OH$  в интервале температур 6–371 К. Определены температура тройной точки, энтальпия плавления и чистота исследуемого образца. На основании полученных данных и величин давления пара и энтальпии сублимации, опубликованных ранее, рассчитаны абсолютная энтропия,  $S_{m(g)}^0$ , и изменение энтальпии,  $\Delta_0^T H_m$  в идеальном газовом состоянии при 298,15 К. Эмпирическим разностным методом получены стандартная энтальпия образования ФМ и термодинамические функции  $C_{p,m}^0$  и  $S_{m(g)}^0$  в состоянии идеального газа при 298,15 К. Экспериментальные и вычисленные значения термодинамических функций согласуются в пределах погрешностей, что подтверждает достоверность полученных величин.

Алкил- и арилпроизводные ферроцена представляют собой малоизученный класс металлокомплексных органических соединений. Они имеют относительно высокую термическую стабильность, высокое давление пара, низкую токсичность и высокую реакционную способность. Благодаря благоприятному сочетанию этих свойств, производные ферроцена находят разнообразное применение во многих областях технологии и медицины в качестве компонентов термостойких полимеров, электронных материалов, высокооктановых добавок к топливам и противораковых и кроветворных лекарственных препаратов. Литературные данные по термодинамическим свойствам производных ферроцена малочисленны, что затрудняет разработку научных основ их производства и применения. Для ферроценилметанола известны лишь величины давления насыщенного пара в области давлений  $0,1 \leq (P/\text{Па}) \leq 130$  и энтальпии парообразования в твердом и жидком состояниях при 298,15 К [1]. Настоящая работа посвящена комплексному определению термодинамических свойств ФМ экспериментальными и расчетными методами: теплоемкости, изменению энтальпии, энтропии и функции Гиббса и стандартной энтальпии образования.

### Экспериментальная часть

**Синтез ферроценилметанола.** Образец ФМ получали методом щелочного гидролиза йодметилата диметиламинометилферроцена по реакции [2]:



Продукт синтеза представлял собой смесь двух соединений – ФМ и бисферроценилметилового эфира (БФЭ),  $(C_5H_5FeC_5H_4CH_2)_2O$ , в соотношении 5:1, которое не изменялось при перекристаллизации смеси. Разделение смеси проводили методом колоночной хроматографии (МКХ) на окиси алюминия с использованием петролейного и диэтилового эфиров для выделения БФЭ и ФМ соответственно. Полученный образец ФМ очищали МКХ и перекристаллизацией из гексана. Отсутствие примесей контролировали методом тонкослойной хроматографии (МТСХ). По данным ЯМР образец ФМ содержал около 2% примесей (наиболее вероятно БФЭ), которые не удалось устранить МКХ. Ферроценилметанол представлял собой иглоподобные кристаллы светло-желтого цвета.

**Измерение теплоемкости.** Теплоемкость ферроценилметанола измеряли на полностью автоматизированной установке, состоящей из адиабатического калориметра, компьютерно-измерительной системы (АК-9.02) и персонального компьютера (РС). Устройство установки и калориметрическая методика аналогичны описанным в работе [3]. Калориметрическая ячейка состоит из цилиндрического титанового контейнера ( $\sim 1\text{см}^3$ ) для исследуемого образца, медной муфты, в которую плотно вставляется контейнер, и адиабатической оболочки. Нагреватель калориметра

( $R \sim 300 \Omega$ ) расположен на внешней поверхности муфты. Миниатюрный родиево-железный термометр сопротивления ( $R_0 \sim 100 \Omega$ ), градуированный по Международной термодинамической шкале (ITS-90), расположен на внутренней поверхности адиабатической оболочки для уменьшения теплоемкости пустого контейнера. Точность измерения температуры составляет  $\pm 5 \cdot 10^{-3}$  К. Разность температур между контейнером и адиабатической оболочкой измеряется дифференциальной термопарой (Cu+0,1% Fe)/хромель. В настоящей работе увеличена чувствительность калориметрической системы за счет применения 11-спайной термопары вместо 4-спайной в работе [3]. Для исключения температурных градиентов на адиабатической оболочке использованы дополнительная 3-спайная термопара и нагреватель ( $R \sim 133 \Omega$ ). Последний расположен в верхней части адиабатической оболочки, к которой присоединены подводящие электрические провода термометра и основного нагревателя ( $R \sim 300 \Omega$ ).

Автоматическое измерение теплоемкости осуществляется системой АК-9.02, управляемой РС [3]. Программа реализует дискретный ввод энергии в калориметр (метод калориметрических ступеней) и поддерживает адиабатические условия проведения опыта. Использование дополнительного нагревателя на адиабатической оболочке восполняет действие второй защитной оболочки, которая обычно применяется в прецизионных адиабатических калориметрах. Вторая оболочка не может быть использована в нашем калориметре ввиду его миниатюрных размеров. Модифицированная калориметрическая ячейка более чувствительна, чем ранее используемая в [3]. Так, разность температур между контейнером и оболочкой поддерживается постоянной на порядок точнее (в пределах  $\pm 0,5$  мК во всем температурном интервале).

Благодаря малым размерам криостат с калориметром погружается непосредственно в транспортные сосуды Дьюара с жидкими хладагентами (гелий и азот), что исключает использование промежуточных сосудов Дьюара и таким образом экономит хладагенты. Высокий вакуум внутри криостата поддерживается методом криосорбции с помощью эффективного угольного адсорбера, что исключает громоздкую систему форвакуумного и диффузионного насосов. Метрологические характеристики калориметра проверяли путем измерения теплоемкости меди особой чистоты

(99,995 мас.%, ОСЧ 11-4). Полученные  $C_{p,m}$ -данные в области температур 5–300 К согласуются с прецизионными литературными [4], в среднем в пределах  $\sim 0,2\%$ .

Для измерения теплоемкости образец ферроценилметанола был спрессован в виде таблетки и размельчен на несколько кусочков для заполнения контейнера калориметра. Затем контейнер герметизировали с помощью латунной крышки и индиевой прокладки и наполняли гелием (теплообменный газ) до давления  $P \approx 24$  кПа.

Теплоемкость ФМ измеряли в области температур 6–371 К с использованием жидких гелия и азота в качестве хладагентов. Температурный “шаг” в опытах по измерению теплоемкости составлял 0,1–2,0 К. Время достижения температурного равновесия после введения энергии в калориметр находилось в пределах 60–800 с в зависимости от температурного интервала измерения нормальной (невозмущенной) теплоемкости в гелиевой и азотной областях. Теплоемкость образца ФМ составляла 25–40% от общей теплоемкости калориметра с веществом. Величины  $C_{p,m}$  спирта, измеренные в области температур 80–85 К с использованием жидких гелия и азота согласуются в пределах  $\pm 0,5\%$ , что доказывает надежность процедуры поддержания адиабаты в модифицированной калориметрической ячейке. Кривая теплоемкости ферроценилметанола представлена на рис. 1. На кривой плавления вещества при  $T = 341,75$  К обнаружена дополнительная аномалия, которая, по-видимому, связана с наличием примеси в образце исследованного спирта. Оценка влияния примеси на термодинамические свойства ФМ проведена в разделе “Термодинамические функции в состоянии идеального газа” на примере абсолютной энтропии.

Чистоту вещества ( $N_2$ ) и температуру тройной точки ( $T_{tp}$ ) определяли калориметрическим методом изучения зависимости равновесной температуры плавления ( $T_i$ ) от обратной величины доли расплава образца ( $1/F_i$ ) [5]. Результаты исследования представлены на рис. 2 и в табл. 1. Кривая зависимости  $T_i(1/F_i)$  имеет вогнутую форму, что можно объяснить образованием твердого раствора бисферроценилметилового эфира в образце исследуемого ферроценилметанола. Обработкой данных методом наименьших квадратов (МНК) по уравнению прямой получена зависимость:

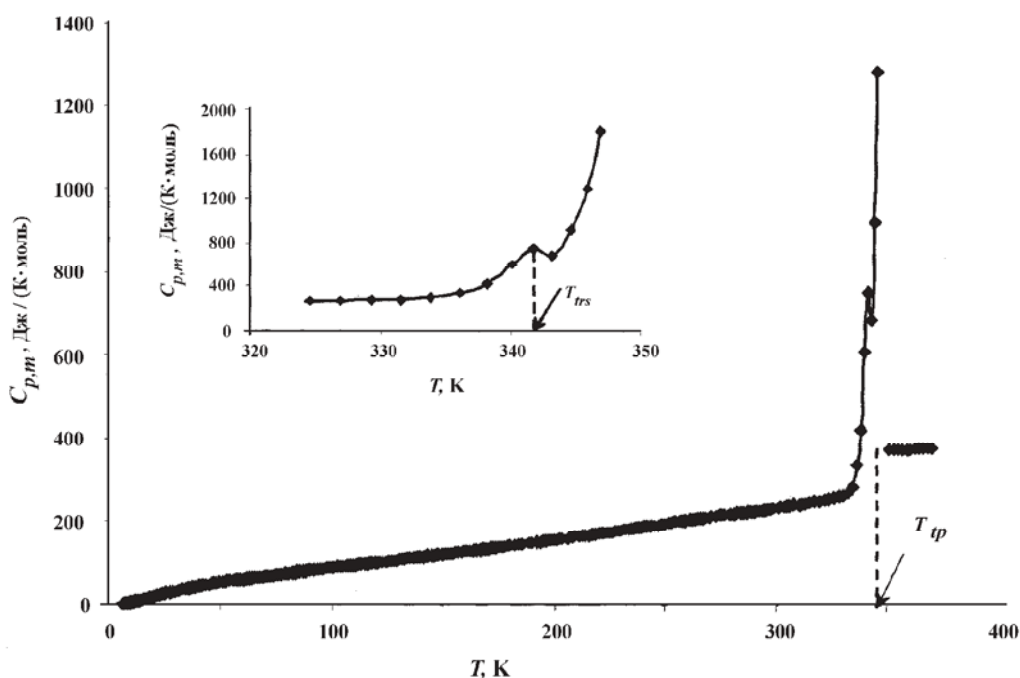


Рис. 1. Теплоемкость ферроценилметанола в зависимости от температуры. На вставке: аномалия в области плавления образца

$$T_i = -1,827(1/F_i) + 349,625, \quad R^2 = 0,9008, \quad (2)$$

где  $T_0(T_{tp}) = 349,62$  К – температура плавления чистого вещества,  $T_1 = 347,80$  К – температура плавления образца при доле расплава  $F = 1$  и  $T_1 - T_0 = -1,827$  К – депрессия  $T_{tp}$ . Мольную долю примесей ( $N_2$ ) определяли методом Смита–Александрова на основе экспериментальных данных  $T_i$  и  $1/F_i$  и уравнения для расчета  $N_2$  бинарной системы, образующей твердый раствор [7, 8]:

$$T_i = T_0 - \frac{N_2}{A_K} \cdot \frac{1-k}{F_i^{1-k}}, \quad (3)$$

где  $T_i$  – равновесная температура при доле расплава  $F_i$ ,  $A_K$  – криоскопическая константа основного вещества,  $k$  – коэффициент распределения примесей между твердой и жидкой фазами системы. Расчет  $N_2$  проводили по формуле, полученной в работе [8] путем дифференцирования и логарифмирования уравнения (3):

$$\ln\left(-\frac{dT_i}{d(1/F_i)}\right) = \ln\left\{\frac{N_2}{A_K}(1-k)^2\right\} - k \ln(1/F_i), \quad (4)$$

Преимущество уравнения (4) состоит в возможности расчета мольной доли примесей,  $N_2$ , с использованием коэффициента  $k$ , полученного непосредственно из экспериментальных данных  $T_i$  и  $1/F_i$ . Обработкой экспериментальных данных дробного плавления МНК по (4), получены средние значения  $k = -1,3303$  и

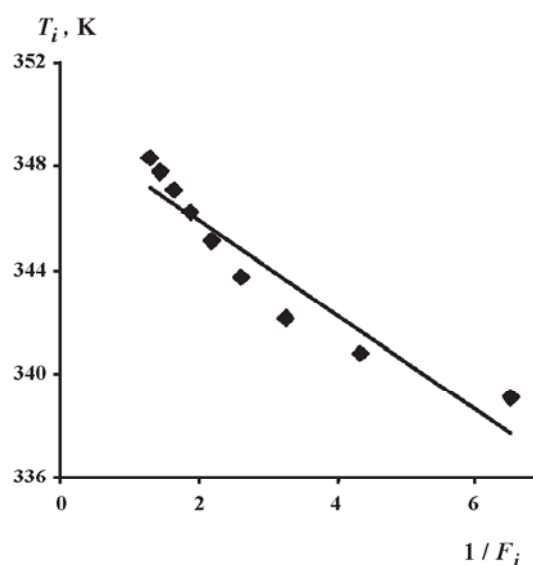


Рис. 2. Равновесные температуры плавления ( $T_i$ ) в зависимости от обратной величины мольной доли расплава ( $1/F_i$ ) ферроценилметанола

Таблица 1  
Равновесные температуры  $T_i$  в зависимости от обратной величины мольной доли расплава  $1/F_i$  для ферроценилметанола

$T_i$ , К	$q_i$ , Дж	$1/F_i$	$T_{i(расч.)}$ , К
337,091	4,181	13,00	325,871
339,100 <sup>a</sup>	4,180	6,50	337,747
340,829 <sup>a</sup>	4,181	4,33	341,707
342,206 <sup>a</sup>	4,192	3,25	343,690
343,806 <sup>a</sup>	4,181	2,60	344,877
345,173 <sup>a</sup>	4,181	2,17	345,668
346,293 <sup>a</sup>	4,181	1,86	346,233
347,177 <sup>a</sup>	4,180	1,62	346,657
347,854 <sup>a</sup>	4,180	1,44	346,986
348,370 <sup>a</sup>	4,180	1,30	347,250
348,783	4,181	1,18	347,466
349,154	4,180	1,08	347,646
349,584	4,180	1	347,798

Примечания. <sup>a</sup> – значения  $T_i$  и  $1/F_i$ , используемые для расчета величины  $T_{ip}$  согласно рекомендации [6].

$\ln \left\{ \frac{N_2}{A_K} (1-k)^2 \right\} = 1,7697$ . На основе этих данных и криоскопической константы  $A_K = \Delta_{fus}H_m / RT_0^2 = (0,02254 \pm 0,0005)$ , полученной методом [5], рассчитана

мольная доля примесей  $N_2 = 0,024$  в образце ФМ. Погрешность расчета  $N_2$  составила  $\sim 30\%$  [8].

Энтальпию плавления ФМ определяли калориметрическим методом на основе общего количества энергии, поглощенной при плавлении образца, за вычетом энтальпий нагревания нормального (невозмущенного) кристалла, жидкости и пустого контейнера в температурном интервале плавления. Величины  $\Delta_{fus}H_m$  определяли в двух опытах (табл. 2). Термодинамические свойства плавления ФМ представлены в табл. 3.

Данные по теплоемкости аппроксимированы методом наименьших квадратов степенными полиномами:

$$C_{p,m} = \sum A_i ((T - A_k) / B_k)^i, \quad (5)$$

где  $(T - A_k) / B_k$  – нормирующий член. Теплоемкости кристаллической фазы аппроксимировали тремя (7–12)-степенными полиномами, а теплоемкость жидкости одним 3-степенным полиномом. Среднеквадратичное отклонение (СКО) вычисленных значений  $C_{p,m}$  от экспериментальных составляет 0,6% в области температур 10–80 К и 0,2% в интервале 80–373 К. Экстраполяцию теплоемкости от начальной температуры  $T = 6,14$  К до  $T \rightarrow 0$  К проводили по уравнению:

$$C_{p,m} / T = \alpha \cdot T^2 + \gamma, \quad R^2 = 0,9982, \quad (6)$$

где  $\alpha = 0,005041 \pm 3 \cdot 10^{-5}$  Дж/(К<sup>-4</sup>·моль<sup>-1</sup>) и  $\gamma = 0,006 \pm 1 \cdot 10^{-8}$  Дж/(К<sup>-4</sup>·моль<sup>-1</sup>).

Отклонение СКО для  $C_{p,m}$  величин, вычисленных по (6) в интервале температур 6,14–8,70 К (13 экспериментальных точек), составляет  $\sim 2\%$ . Следует отметить незначимую величину остаточной энтропии,

Таблица 2

Молярная энтальпия плавления ( $\Delta_{fus}H_m$ ) ферроценилметанола ( $M = 216,052$  г/моль,  $T_{ip} = 347,80$  К)

$T_n$	$T_k$	$\Delta H_1^a$	$\Delta H_2^a$	$\Delta H_3^a$	$\Delta H_4^a$	$\Delta_{fus}H_m$
310,146	368,350	9830	7757	44368	84748	22793
308,106	369,779	10326	8300	51854	93502	23021
среднее: 22910 ± 530						

Примечания. <sup>a</sup> $\Delta H_4$  – изменение энтальпии при нагревании вещества от температуры  $T_n < T_k$ ;  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$  – энтальпии нагревания вещества, рассчитанные интегрированием кривых нормальной (невозмущенной) теплоемкости от  $T_n$  до  $T_{ip}$  и теплоемкости жидкости от  $T_{ip}$  до  $T_k$  соответственно;  $\Delta H_3$  – энтальпия нагревания пустого калориметра от  $T_n$  до  $T_k$ .

Таблица 3

Температура тройной точки ( $T_p$ ), энтальпия ( $\Delta_{fus}H_m$ ) и энтропия ( $\Delta_{fus}S_m$ ) плавления, чистота ( $N_1$ ) и криоскопические постоянные  $A_K$  и  $B_K$

$T_p$ , К	347,80±1,0 <sup>a</sup>
$\Delta_{fus}H_m$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	22,91±0,53 <sup>b</sup>
$\Delta_{fus}S_m$ , Дж·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>	65,87±1,52
$N_1$ , мол, %	97,56±0,80
$A_K$ , К <sup>-1</sup>	0,02254±5·10 <sup>-4</sup>
$B_K$ , К <sup>-1</sup>	0,0008373±2·10 <sup>-5</sup>

Примечания. <sup>a</sup> – Литературные данные  $T_p$ , полученные при синтезах ФМ: 347–349 К [9], 354–355 К [10], 353–354 К [11], 351–352 К [12]; <sup>b</sup> –  $\Delta_{fus}H_m$  (среднее из 2 опытов).

$S_m^0(0) \approx 0,006$  Дж/(К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>), образца ферроценилметанола, хотя он содержит до 2,44 мол.% примесей. Характеристическая температура ферроценилметанола  $\Theta = 73,1 \pm 0,2$  К оценена по приближению Дебая  $C_{p,m} = 3RD \cdot (\Theta_D/T)$  в интервале температур 6,14–8,70 К. Термодинамические функции ФМ рассчитаны на основе данных, аппроксимированных уравнениями (5) и (6) и величин изменения энтальпии и энтропии плавления. Сглаженные значения теплоемкостей и термодинамических функций в твердом и жидком состояниях приведены в табл. 4.

### Давление пара ферроценилметанола

Молярные энтальпии испарения,  $\Delta_{vap}H_m$  и сублимации,  $\Delta_{sub}H_m$  ФМ были получены [1] на основе температурной зависимости давления насыщенного пара ( $p_{sat}$ ), измеренной динамическим методом. Метод основан на определении массы вещества, перенесенного в токе азота, с последующим расчетом давления пара по закону Дальтона для парциальных величин давления пара идеальной газовой смеси. Образец вещества (~0,5 г), нанесенный на стеклянные шарики диаметром 1 мм, помещали в термостатируемую U-образную трубку ( $\pm 0,1$  К), через которую пропусклся ток азота. Скорость потока азота подбирали таким образом, чтобы установилось устойчивое равновесие между паром и конденсированной фазой. Масса перенесенного вещества конденсировалась в охлаждаемой ловушке, а затем образец анализировали хроматографическим методом с использованием

наружного стандарта (углеводородов). Скорость потока азота контролировали прецизионным вентилем (“Hoke”) и измеряли “пузырьковым” расходомером. Величину  $p_{sat}$  рассчитывали по формуле:

$$p_{sat} = mRT/VM, \quad (7)$$

где  $V = V(N_2) + V(\Phi M)$ ,  $R = 8,314472$ ,  $m$  и  $M$  – масса и молярная масса ФМ,  $V(N_2)$  и  $V(\Phi M)$  – объем азота и ФМ соответственно,  $V(N_2) \gg V(\Phi M)$  и  $T$  – температура расходомера. Величина  $V(N_2)$  определялась на основе скорости потока и времени измерения. Метод используется для определения малых величин давления насыщенного пара,  $\leq 1$  кПа. Погрешность определения  $\Delta_{vap}H_m$  и  $\Delta_{sub}H_m$  составляет 0,5–1,5 кДж/моль в зависимости от величины давления и интервала измерения  $pT$ -параметров.

Давление насыщенного пара измерено в области температур и давлений 313,30–320,40 К и  $0,1 \leq p/\text{Па} \leq 0,25$  – для кристалла и 353,20–393,70 К и  $7,88 \leq p/\text{Па} \leq 130,09$  – для жидкости ФМ [1].  $pT$ -параметры аппроксимировали уравнением:

$$R \ln p = a + b/T + \Delta C_{p,m} \ln(T/T_{st}), \quad (8)$$

где  $a$  и  $b$  – коэффициенты,  $\Delta C_{p,m} = C_{p,m}(г) - C_{p,m}(\text{конд.ф.})$  – разность значений теплоемкости пара и конденсированной фазы и  $T_{st} = 298,15$  К – произвольно выбранная, стандартная температура. Уравнение (8) выведено интегрированием корреляции [13]:

$$-R [(d \ln p)/d(1/T)] = \Delta_{vap}H_{m,Tst} + \Delta C_{p,m}(T - T_{st}), \quad (9)$$

найденной на основании известного термодинамического уравнения и производной:

$$R [(d \ln p)/d(1/T)] = \Delta_{vap}H_m \quad (10)$$

$$d(\Delta_{vap}H_m)/dT = C_{p,m} \quad (11)$$

Энтальпию парообразования рассчитывали по формуле:

$$\Delta_{vap}H_m(\Delta_{sub}H_m) = -b + \Delta C_{p,m} T, \quad (12)$$

полученной дифференцированием уравнения (8) по  $1/T$ .

Результаты аппроксимации  $pT$ -данных ФМ представлены в табл. 5.

### Термодинамические функции в состоянии идеального газа

Термодинамические функции ФМ в идеальном газовом состоянии при 298,15 К – изменение энтальпии и энтропии рассчитывали на основе соот-

Таблица 4

Сглаженные значения теплоемкостей и термодинамических функций ферроцилметанола  
( $M = 216,052$  г/моль,  $R = 8,31447$  Дж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>)

$T, K$	$C_{p,m}, \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	$H_m^0(T) - H_m^0(0),$ кДж·моль <sup>-1</sup>	$S_m^0(T), \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	$-\{G_m^0(T) - H_m^0(0)\},$ кДж·моль <sup>-1</sup>
Кристалл				
2	0,1536	0,000140	0,1050	–
3	0,2818	0,000360	0,1903	0,000210
4	0,4715	0,000740	0,2962	0,000450
5	0,7434	0,001350	0,4295	0,000798
10	4,687	0,01295	1,879	0,005835
15	11,63	0,05321	5,048	0,02251
20	18,89	0,1297	9,396	0,05822
25	25,81	0,2415	14,36	0,1175
30	32,53	0,3875	19,66	0,2024
35	38,90	0,5662	25,16	0,3145
40	44,52	0,7751	30,73	0,4542
45	49,51	1,010	36,27	0,6218
50	53,69	1,269	41,71	0,8165
55	57,26	1,546	47,00	1,039
60	60,87	1,842	52,14	1,286
65	64,05	2,154	57,14	1,560
70	66,46	2,483	61,98	1,855
75	69,40	2,819	66,65	2,180
80	73,69	3,177	71,27	2,524
90	81,73	3,954	80,40	3,282
100	88,12	4,803	89,35	4,132
110	94,19	5,715	98,03	5,069
120	100,3	6,688	103,5	5,731
130	106,7	7,723	114,8	7,197
140	113,2	8,822	122,9	8,387

Продолжение табл. 4

150	119,9	9,987	131,0	9,656
160	126,7	11,22	138,9	11,01
170	133,8	12,52	146,8	12,44
180	141,1	13,90	154,7	13,94
190	148,6	15,34	162,5	15,53
200	156,2	16,87	170,3	17,19
210	163,9	18,47	178,1	18,93
220	171,8	20,15	185,9	20,75
230	179,8	21,90	193,7	22,66
240	188,1	23,74	201,6	24,63
250	196,5	25,67	209,4	26,68
260	205,0	27,67	217,3	28,82
270	213,1	29,77	225,2	31,02
280	220,6	31,93	233,1	33,32
290	227,7	34,18	240,9	35,68
298,15	233,4±4,7	36,05±0,79	247,3±5,2	37,68±1,17
300	234,8	36,49	248,8	38,14
310	243,2	38,87	256,6	40,67
320	253,6	41,36	264,5	43,27
330	263,6	43,95	272,4	45,95
340	273,5	46,63	280,4	48,72
347,80	281,2	48,79	286,7	50,93
Жидкость				
347,80	375,3	71,70	352,6	50,93
350	375,8	72,53	355,0	51,71
360	377,9	76,30	365,6	55,31
370	379,7	80,09	376,0	59,02

Таблица 5

Коэффициенты уравнений (8) и (12), энтальпии и энтропии испарения и сублимации ФМ при  $T = 298,15$  К. Значения  $C_{p,m}(r)$  ФМ при 298,15 К рассчитаны аддитивным методом [14]

Значение параметра	Кристалл	Жидкость
$a$	339,7	359,5
$b$	-111826,0	-115237,0
$C_{p,m}(r), \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	209,5	229,1
$\Delta_{vap}H_m, \text{кДж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	-	87,0±0,8
$\Delta_{sub}H_m, \text{кДж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	100,5±0,5	-
$\Delta_{vap}S_m(T), \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	-337,2±0,6	291,7±2,3
$\Delta_{sub}S_m(T), \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	-337,2±0,6	-

Таблица 6

Термодинамические функции ферроцилметанола в состоянии идеального газа при  $T = 298,15$  К

$R \ln \{p(\text{кр})/101,325 \text{ кПа}\}, \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	-131,2
$S^0_m(T)_{(г)}, \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	453,3±8,6
$(H^0_m(T) - H^0_m(0))_{(г)}, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	136,6±2,3
$\Delta_f S^0_m(T)_{(г)}, \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	-522,9±12,5
$\Delta_f G^0_m(T)_{(г)}, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	207,9±7,9

Примечание.  $\Delta_f S^0_m(T)_{(г)}$  – энтропия образования ФМ.

ветствующих функций в конденсированном состоянии (табл. 4), энтальпии и энтропии сублимации (табл. 5) и энтропии сжатия идеального газа от  $p$  (298,15 К) до 101,325 кПа,  $R \ln (p(298,15 \text{ К})/101,325 \text{ кПа})$ . Термодинамические функции в идеальном газовом состоянии приведены в табл. 6.

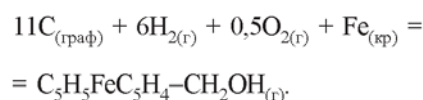
Оценку влияния примеси  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{O}$  в исследуемом образце  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$  проводили методом Бенсона для газообразного состояния вещества при 298,15 К. Молярную энтропию  $S_{m(r)}[(\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{O}] = 692,9 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$  рассчитывали на основе величины  $S_{m(r)}[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}] = 453,3 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$  (табл. 6) и вкладов групп  $\Delta S[\text{O}-(\text{H})(\text{C})] = 121,50 \cdot \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$  и  $\Delta S[\text{O}-(\text{C})_2] =$

29,33 Дж/К·моль [15]. Погрешность в определении энтропии  $S_{m(r)}(\text{ФМ})$ , вызванную примесью 0,024 мольных долей эфира, оценили по разности

$$S_{m(r)}[(\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{O}]^{0,024} - S_{m(r)}[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}]^{0,024} = 5,85 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$$

что составляет 1,3% от  $S^0_m(r)$  и  $C_{p,m}$  ФМ. Ошибки экспериментальных значений теплоемкости и величин, вычисленных на их основе, рассчитывали по закону накопления случайных ошибок с учетом всех возможных источников погрешностей и, в том числе, погрешности 1,3%, обусловленной примесью эфира в образце исследуемого спирта.

Энтропию образования ФМ  $\Delta_f S^0_m(T)_{(г)}$  (табл. 7) рассчитывали по разности значений абсолютной энтропии продуктов и исходных реагентов [9] реакции:



Абсолютную энтропию и теплоемкость ФМ в состоянии идеального газа при 298,15 К рассчитывали также эмпирическим разностным методом [17]. Известно, что применение аддитивных методов является обоснованным для расчета так называемой характеристической энтропии  $S^0_{int,298} = S^0_{298} + R \ln(\sigma/n)$  (где  $\sigma$  – число симметрии,  $n$  – число оптических изомеров) [18]. К сожалению, не всегда можно правильно определить симметрию молекулы и это приводит к увеличению погрешности оцененной величины энтропии. Разностный метод основан на принципах групповой аддитивности и используется для молекул, групповые вклады которых неизвестны. Достоверность метода в применении к производным ферроцена (ПФ) доказана согласованием расчетных величин  $S^0_{m(r)}$  и  $C^0_{p,m(r)}$  ряда ПФ с соответствующими данными, полученными независимым методом [19]. Расчеты абсолютной энтропии и теплоемкости ФМ проводили на основе двух гипотетических реакций, в обеих частях которых находятся структурно близкие соединения и реагенты которых, за исключением исследуемого соединения, имеют надежно установленные значения термодинамических функций (табл. 8). Значения  $S^0_{m(r)}$  (298,15 К) ферроцилметанола, полученные калориметрическим ( $453,3 \pm 8,6 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) и разностным ( $456,2 \pm 5,0 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) методами, согласуются в пределах погрешностей, что доказыва-



Т а б л и ц а 7

Абсолютная энтропия и теплоемкость ферроценилметанола в состоянии идеального газа при 298,15 К

Реакция	$S_{298}^0$	$C_{p298}^0$
	Дж·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>	
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-OH}) + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 + \text{C}_3\text{H}_7\text{-OH}$	460,3	195,7
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-OH}) + \text{C}_3\text{H}_8 = \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5) + \text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$	452,0	201,6
Среднее	456,2±5,0	198,7±10,0

Т а б л и ц а 8

Стандартная энтальпия образования ферроценилметанола при 298,15 К

Реакция	$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-OH}) + \text{C}_6\text{H}_6 = \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-OH}$	48,0
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-OH}) + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 + \text{C}_3\text{H}_7\text{-OH}$	59,7
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-OH}) + \text{C}_3\text{H}_8 = \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5) + \text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$	47,5
Среднее	52±5

ет достоверность этих величин. Калориметрическая и расчетная величины  $S_{m(r)}^0$  ФМ согласуются в пределах погрешностей с абсолютной энтропией ферроценилметилового эфира,  $S_{m(r)}^0 = 451,1$  Дж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>, имеющего одинаковую с ФМ брутто-формулу. Согласование этих величин подтверждает правомерность применения аддитивных методов для расчета экстенсивных свойств производных ферроцена.

Аддитивным разностным методом рассчитана энтальпия образования ФМ в состоянии идеального газа при 298,15 К (табл. 8). Энергия Гиббса образования ФМ  $\Delta_f G_{m(r)}^0 = 207,9 \pm 10,0$  кДж/моль рассчитана на основе полученных значений  $\Delta_f H_{m(r)}^0$  и  $\Delta_f S_{m(r)}^0$  (табл. 6, 8). Экспериментальные и расчетные данные по термодинамическим функциям ферроценилметанола получены впервые.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 05-02-17435).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Emel'yanenko V.N., Verevkin S.P., Krol O.V., Varuschenko R.M., Chelovskaya N.V. // J. Chem. Thermodynamics. 2007. **39**. P. 534.
2. Синтезы органических препаратов. М., 1964. С. 120.
3. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodynamics. 1997. **29**. P. 623.
4. Александров В.В., Борзяк А.Н., Новиков И.И. // Сб. Физико-механические и теплофизические свойства металлов и сплавов. М., 1976. С. 22.
5. Mair B.J., Glasgow A.R., Rossini F.D. // J. Research Natl. Bur. Standards (US). 1941. **26**. P. 591.
6. Александров Ю.И. Точная криометрия органических веществ. М., 1975.
7. Van Wijk M.F., Smit W.M. // Analytica Chimica Acta. 1960. **23**. P. 545.
8. Александров Ю.И., Беляков В.И., Самарина В.М. // ЖАХ. 1983. **38**. С. 1131.
9. Graham P.J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1957. **79**. P. 3416.
10. Lindsay J. K., Hauser C.R. // J. Org. Chem. 1957. **22**. P. 355.
11. Перевалова Е. Г., Устынюк Ю. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1963. № 10. С. 1776.
12. Loeble W. P., Tidwell T.T. // J. Org. Chem. 1968. **33**. P. 2971.

13. Kulikov D., Verevkin S.P., Heintz A. // Fluid Phase equilibria. 2001. **192**. P. 187.
14. Chikos J.S., Acree W.E. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2003. **32**. P. 519
15. Domalski E.S., Hearing E.D. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1993. **22**. N. 4. P. 805.
16. Cox J. D., Wagman D. D., Medvedev V. A. CODATA. Key Values for Thermodynamics. N.Y.; W.; Philadelphia; L., 1989.
17. Cohen N., Benson S.W. // Chem. Rev. 1993. **93**. P. 2419.
18. Benson S.W. Thermochemical Kinetics, Wiley, N.Y., 1976.
19. Дорофеева О.В., Варущенко Р.М. // ЖФХ. 2006. **80**. С. 1955.

Поступила в редакцию 17.05.07

## THE HEAT CAPACITY AND THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF FERROCENYL-METHANOL

O.V. Krol', A.I. Druzhinina, R.M. Varuschenko, O.V. Dorofeyeva, M.D. Rechetova, N.Ye. Borisova

*(Division of Physical Chemistry)*

The low-temperature heat capacity of ferrocene-methanol,  $C_5H_5FeC_5H_4CH_2-OH$  (FM), has been measured by adiabatic calorimetry. The triple point temperature, the enthalpy of fusion, and the purity of the substance under study have been obtained. Ideal gas thermodynamic functions of FM: absolute entropy and change of the enthalpy at  $T=298.15$  K were derived from the heat capacity data and literature values of the saturation vapour pressure and the enthalpies of sublimation. The ideal gas heat capacity the absolute entropy, and the enthalpy of formation of FM were calculated by empirical difference method at  $T=298.15$  K. The experimental and estimated values of the thermodynamic function conform within errors limits that proves their reliability.